

First Hit

L9: Entry 8 of 14

File: DWPI

Feb 25, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-198668

DERWENT-WEEK: 200176

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. for black matrix display material - contains radiation sensitive crosslinking resin and silane treated titanium black for improved photosensitivity and shielding property

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
NIPPON KAYAKU KK	NIPK

PRIORITY-DATA: 1995JP-0232126 (August 18, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 09054431 A</u>	February 25, 1997		009	G03F007/004
<input type="checkbox"/> <u>JP 3230794 B2</u>	November 19, 2001		009	G03F007/004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 09054431A	August 18, 1995	1995JP-0232126	
JP 3230794B2	August 18, 1995	1995JP-0232126	
JP 3230794B2		JP 9054431	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C08 K 9/06; C08 L 101/00; C09 D 5/00; C09 D 7/12; C09 D 201/00; G02 B 5/20; G02 F 1/1335; G03 F 7/004; G03 F 7/027; H01 J 9/227

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09054431A

BASIC-ABSTRACT:

The radiation sensitive resin compsn. contains radiation sensitive resin which contains a cpd. which may cause crosslinking reaction by irradiation of radiation (A) and/or resin (B) and other resin (C) for demand (but, (A) is used with (B) and/or (C)) and titanium black surface processed by silane cpd..

Also claimed are: (i) a black hardening film obtd. by using the high resistant black radiation sensitive resin compsn.; and (ii) a black image forming process for forming a black film by photolithography using the high resistant black radiation sensitive resin compsn..

USE - The resin compsn. is used for forming black matrices used for display materials, e.g. LC devices, and electronic display devices.

ADVANTAGE - The black radiation sensitive resin compsn. has high resistant, improved photosensitivity, shielding property, and dispersion stability and a high fine black matrix can be mfd. easily.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TE RMS: RESIN COMPOSITION BLACK MATRIX DISPLAY MATERIAL CONTAIN RADIATE SENSITIVE CROSSLINK RESIN SILANE TREAT TITANIUM BLACK IMPROVE PHOTOSENSITISER SHIELD PROPERTIES

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P81 P84 U11 U14 V05

CPI-CODES: A12-E01; A12-L02B2; A12-L03B; G06-D06; G06-F03C; L03-G05B;

EPI-CODES: U11-A06; U11-C04E; U14-K01A1C; V05-L02C7C; V05-L05D1;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0000 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; K9847*R
K9790 ; K9869 K9847 K9790 Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q8673*R Q8606 ;
K9483*R ; K9676*R ; K9687 K9676 ; K9712 K9676 ; K9745*R ; Q9999 Q8322 Q8264 ; Q9999
Q7512 ; B9999 B4568*R ; K9529 K9483 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9552 K9483 Polymer
Index [1.3] 018 ; A999 A179 A157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-063706

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-164157

First Hit

Generate Collection | **Print**

L9: Entry 1 of 14

File: JPAB

Feb 25, 1997

PUB-NO: JP409054431A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09054431 A

TITLE: HIGH RESISTANCE BLACK RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, BLACK HARDENED FILM AND BLACK IMAGE FORMING METHOD

PUBN-DATE: February 25, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOYANAGI, TAKAO	
KATO, YOSHINORI	
IMAIZUMI, NAOKO	
KITAORI, TOMOYUKI	
FUTAMURA, NOBUYUKI	
FUKUNAGA, MASANORI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON KAYAKU CO LTD	

APPL-NO: JP07232126

APPL-DATE: August 18, 1995

INT-CL (IPC): G03 F 7/004; C08 K 9/06; C08 L 101/00; C09 D 5/00; C09 D 7/12; C09 D 201/00; G02 B 5/20; G02 F 1/1335; G03 F 7/027; G03 F 7/027; H01 J 9/227

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a black radiation sensitive resin compsn. having high resistance, excellent in photosensitivity, light shielding property and dispersion stability, capable of easily producing a high definition black matrix and useful to produce a color filter, a sensor, etc.

SOLUTION: This compsn. consists of a compd. and/or a resin capable of causing a crosslinking reaction when irradiated optionally as a combination with other radiation sensitive resin and titanium black surface-treated with a silane compd. or consists of a compd. and/or a resin capable of causing a crosslinking reaction when irradiated, titanium black surface-treated with a silane compd., carbon black and an org. pigment blackened by mixing different colors. A pattern is formed using this compsn.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-54431

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/004	505		G 03 F 7/004	505
C 08 K 9/06	KCQ		C 08 K 9/06	KCQ
C 08 L 101/00			C 08 L 101/00	
C 09 D 5/00	PNV		C 09 D 5/00	PNV
7/12	PSK		7/12	PSK

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-232126	(71)出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22)出願日 平成7年(1995)8月18日	(72)発明者 小柳 敬夫 東京都板橋区赤塚3-31-9 (72)発明者 加藤 芳則 埼玉県大宮市日進町2-1639-1 (72)発明者 今泉 尚子 埼玉県与野市上落合1090 (72)発明者 北折 智之 埼玉県三郷市早稲田8-9-4-301 (72)発明者 二村 信之 群馬県前橋市下川町55-1 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜並びにその黒色画像形成方法

(57)【要約】

【課題】高抵抗を有し、感光性、遮光性、分散安定性に優れ、高精細なブラックマトリックスを簡便に製造することができ黒色感放射線性樹脂組成物の提供、カラーフィルター、センサー等の製造に極めて有用である。

【解決手段】放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物及び/又は樹脂と場合によってその他の樹脂からなる感放射線性樹脂と、シラン化合物により表面処理されたチタンブラックとからなる高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物あるいは放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物及び/又は樹脂、光重合開始剤、シラン化合物により表面処理されたチタンブラック、カーボンブラック及び異なる色を混合し黒色化した有機顔料とからなる高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物、およびこの組成物を用いた黒色硬化膜ならびにこの組成物を用いたパターン形成方法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物(A)及び/又は樹脂(B)と場合によって他の樹脂(C)を含有する感放射線性樹脂(但し、(A)は(B)及び/又は(C)と共に用いられる)と、シラン化合物により表面処理されたチタンブラックを含有することを特徴とする高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項2】放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物(4)及び/又は樹脂(B)と場合によって他の樹脂(C)を含有する感放射性樹脂(但し、(A)は(B)及び/又は(C)と共に用いられる)、光重合開始剤、シラン化合物により表面処理されたチタンブラック、カーボンブラック及び異なる色を混合し黒色化した有機顔料とからなることを特徴とする高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項3】シラン化合物がシリコーンシラン化合物である請求項1～2のいずれかに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項4】シリコーンシラン化合物がエポキシシラン化合物である請求項1～3のいずれかに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項5】組成物中の固形分を100重量部としたとき、チタンブラックの割合が1～70重量部、カーボンブラックの割合が10重量部以下、有機顔料の割合が60重量部以下であり、かつ総顔料割合が30～80重量部である請求項1～2のいずれかに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項6】請求項1～5のいずれかの高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物を用いて得られる黒色硬化膜

【請求項7】体積抵抗が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の値をもつ請求項6に記載の黒色硬化膜

【請求項8】請求項1～5のいずれかに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィー法により黒色膜を形成することを特徴とする黒色画像形成方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜並びにその黒色画像形成方法に関し、特に液晶表示装置、電子表示装置等の表示材料に使用されるブラックマトリックス形成用の樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置、電子表示装置等の表示材料に使用されるカラーフィルターは、少なくとも2種類以上の色相に着色された微細な画素間に光を遮断しコントラストを向上させる目的及び色純度の低下を防止するためブラックマトリックスが形成されている。

【0003】従来、このようなブラックマトリックスは、通常ガラス基板上にCr、Ni、Al等の金属薄膜

を蒸着、スパッタ、真空成膜法等により形成し、この金属薄膜上にフォトレジストを塗布、所望のパターンを施したフォトマスクを介して紫外線を照射した後、現像処理しレジストパターンを得、エッチング等の手段を用いてレジスト部分以外の金属薄膜部を除去し、最終的にレジストを剥離し得ていた。しかしながら、これらの工程は煩雑なため、製造コストが高く、これを用いるカラー フィルターのコストも高くなるという欠点がある。また、エッチング等により除去される金属の除害設備等が必要なことから、更にコストがかかるという問題点をは らんでいる。

【0004】一方、上記のような金属薄膜を用いたブラックマトリックスの問題点を改善する種々の方法が検討されている。例えば、特開平2-239204には、ポリイミド樹脂にカーボンブラック等の遮光剤を分散し、これを用いてブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。しかしながらこの方法は、ガラス基板に組成物を塗布し膜を形成した後、更にその膜上にフォトレジストを塗布し、露光、現像、エッチング、レジスト剥離の工程を経るものであり、工程の簡略化、コストの低減の面で不十分である。

【0005】また、感放射線性樹脂に色素を直接内添した組成物が報告されている。これらの材料の多くは、遮光性を上げるためにカーボンブラックを用いており、例えば特開平4-63870には、光重合性化合物に、カーボンブラック、有機顔料を分散し、これによりブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。この方法によれば、ガラス基板上に、組成物を塗布し、露光、現像の工程のみでブラックマトリックスが形成され、工程の簡略化に大きく寄与できる。

【0006】しかしながら、カーボンブラックは遮光性が他の有機顔料に比べ高いものの導電性を有し、遮光性を上げるために感放射線性樹脂中にカーボンブラックをあまり多く内添せると、形成されたブラックマトリックス自体も導電性を有してしまう。そのため、これらの材料を用いてカラーフィルターを製造した場合、液晶駆動電極と導通してしまい、その結果液晶が作動しない、あるいは誤動作する等の不具合が生じてしまうため、更に絶縁性の膜を形成する必要があるという欠点がある。

【0007】このため絶縁性のある、すなわち高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜及びその黒色画像形成方法の開発が要望されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高抵抗を有し、感光性、遮光性、分散安定性に優れ、高精細なブラックマトリックスを簡便に製造することができる黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜及びその黒色画像形成方法の開発を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題

50

を解決すべく銳意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、

(1) 放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物(A)及び／又は樹脂(B)と場合によってその他の樹脂からなる感放射線性樹脂(但し、(A)は(B)及び／又は(C)と共に用いられる)と、シラン化合物により表面処理されたチタンブラックとからなることを特徴とする高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

(2) 放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物(A)及び／又は樹脂(B)光重開始剤と場合によってはその他の樹脂(C)を含有する感光性樹脂(但し、(A)は(B)及び／又は(C)と共に用いられる)シラン化合物により表面処理されたチタンブラック、カーボンブラック及び異なる色を混合し黒色化した有機顔料とからなることを特徴とする高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

(3) シラン化合物がシリコーンシラン化合物である
(1)～(2)のいずれかに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

(4) シリコーンシラン化合物がエポキシシラン化合物である(1)～(3)のいずれか記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

(5) 固形分を100重量部としたとき、チタンブラックの割合が1～70重量部、カーボンブラックの割合が10重量部以下、有機顔料の割合が60重量部以下であり、かつ総顔料割合が30～80重量部である(1)～(2)のいずれらに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物

(6) (1)～(5)のいずれかの高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物を用いて得られる黒色硬化膜

(7) 体積抵抗が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の値をもつ(6)に記載の黒色硬化膜

(8) (1)～(5)のいずれかに記載の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィー法により黒色膜を形成することを特徴とする黒色画像形成方法を提供することにある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物について詳細に説明する。

【0011】本発明に用いられる放射線照射により架橋反応を起こし得る重合性化合物及び／又は重合性樹脂としては、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸グリジルエステル、ポリオールグリジルエステル、脂肪族又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等のエポキシ基と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂、

メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、グリセリン、メチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールと(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエステル化合物、N-メチロールメラミン、N-メチロールベンゾグアミン、(ポリ)N-メチロール(メタ)アクリルアミド等と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエステル化合物、無水マレイン酸と共重合可能なモノマー類とを重合して得られるポリマーとヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸と反応物、アジドベンゾフェノン、アジドカルコン、アジドスチルベン、アジドベンザルシクロヘキサン等のアジド化合物、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、グリセリン、メチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとアジド安息香酸の縮合物等が挙げられる。

【0012】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物に含有せしめられるその他の樹脂としては、皮膜形成性高分子バインダーが挙げられる。皮膜形成性高分子バインダーとしては、前記の放射線照射により架橋反応を起こし得る重合性化合物及び／又は樹脂と相溶性のある高分子化合物であれば使用可能で、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルフェノール、ビニル安息香酸、スチレン、無水マレイン酸、ビニルブチラール、クロロブレン、塩化ビニル、ビニルビロリドン等のモノマー類を単独又は2種以上組み合わせて、ラジカル重合法もしくはイオン重合法等で重合させることにより得ることができる。得られた高分子化合物で、特にカルボキシル基や、フェノール性ヒドロキシ基を有するものは、アルカリ水溶液現像が可能であり特に好ましい。

【0013】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物に用いられるチタンブラックの表面処理剤として有用なシラン化合物としてはシリコーンシラン化合物がある。

【0014】シリコーンシラン化合物は分子中に2個以上の異なった反応基を持っており、その一つは無機質材料と化学結合する反応基(メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン等)であり、もう一つは有機質材料と化学結合する反応基(ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等)である。これらシリコーンシラン、として例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシランが、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシランが、β-(3、4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシランが、

5

N- β -(アミノエチル)アーアミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)アーアミノプロピルメチルジメトキシシラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアーアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランが、アーメルカアトプロピルトリメトキシシラン、アークロロプロピルトリメトキシシラン等のメルカアトシランが挙げられ、これらは単独であるいは混合して使用しても良く、使用量は顔料重量に対して1~25重量%、好ましくは2~20重量%である。

【0015】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤としては、ベンジル、ベンゾインエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸のエステル化物、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンジルジメチルケタール、2-ブトキシエチル-4-メチルアミノベンゾエート、クロロチオキサントン、メチルチオキサントン、エチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、ジメチルアミノメチルベンゾエート、ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフォーメート、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスピミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ-(4-メトキシフェニル)ビスピミダゾール等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。これらの量は、組成物の固形分を100重量部としたとき0.1~15重量部、好ましくは0.5~10重量部加えることが望ましい。

【0016】本発明に用いられる異なる色を混合し黒色化した有機顔料は、アントラキノン系、フタロシアニン系、ベンゾイミダゾロン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリノン系、ビランスロン系、インダンスロン系、アンスラビリミジン系、ジプロモアンザンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系等の顔料を2種以上組み合わせて得ることができる。

6

【0017】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物に用いられる各顔料の割合は、組成物の固形分量を100重量部としたとき、チタンブラックの割合は、1~70重量部、好ましくは5~60重量部、カーボンブラックの割合は10重量部以下、好ましくは7重量部以下、黒色化有機顔料の割合は、60重量部以下、好ましくは50重量部以下で使用され、かつ総顔料割合は、30~80重量部、好ましくは40~75重量部で用いることができる。顔料総割合が30重量部未満の場合、遮光性が充分でなく、80重量部を超えると、パターン化ができないなどの不都合を生じる恐れがある。各顔料を上記の割合で混合させて得られた黒色硬化膜は、体積抵抗値として $10^5 \Omega \cdot cm$ 以上の値をもち、充分絶縁性がある。

【0018】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物に用いられる各成分(固形分)は、通常有機溶媒に溶解及び/又は分散させて用いられる。該溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、等のベンゼン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ酢酸エステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル類、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のプロピオン酸エステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アルミ等の酢酸エステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類等を挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上混合してもよい。得られた、溶液及び/又は分散液は、必要に応じて分散化処理を施したり、沪過を行い夾雑物を取り除いて使用される。

【0019】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物により得られる黒色硬化膜は通常次のように行われる。すなわち、前記の方法で得られた溶液及び/又は分散液を、ガラス基板等の基板上に、スピンドル法、ロールコート法、印刷法、バーコート法等の方法で、膜厚が通常0.5~5 μm になるように塗布し、ソフトベークを行い膜をつくる。次にフォトリソグラフィー法により所望のマスクパターンを通して放射線を照射し、その後現像、ポストベーク等の処理工程を経て得ることができるもの。

【0020】本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜及びその黒色画像形成方法は、高抵抗を有し、感光性、遮光性、分散安定性に優れ、高精細なブラックマトリックスを簡便に製造することができる。

【0021】

【実施例】実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0022】光硬化性透明バインダー樹脂溶液調製例1
放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物としてD PHA（商品名：日本化薬製アクリル系樹脂）40 g、他の樹脂としてメチルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートをラジカル重合することで得られたポリマー40 g、混合光重合開始剤としてイルガキュア-369（商品名：チバガイギー製）10 g、DE TX-S（商品名：日本化薬製）20 g、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール 5 g、2-メルカプトベンゾチアゾール 5 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート360 gに溶解させて光硬化性透明バインダー樹脂溶液を得た。この溶液を樹脂液CL-1とする。

【0023】光硬化性透明バインダー樹脂溶液調製例2
放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物としてR-971（商品名：日本化薬製アクリレート系樹脂）90 g、Aronix M315（商品名：東亜合成化学工業製）60 g、ZCA-137（商品名：日本化薬製）16.7 g及びCF Agent-S（商品名：御国色素製）15 g、混合光重合開始剤としてイルガキュア-369（商品名：チバガイギー製）13.3 g、DE TX-S（商品名：日本化薬製）6.7 g、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール 6.7 g、2-メルカプトベンゾチアゾール 6.7 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート785.4 gに溶解させて光硬化性透明バインダー樹脂溶液を得た。この溶液を樹脂液CL-2とする。

【0024】光硬化性透明バインダー樹脂溶液調製例3
放射線照射により架橋反応を起こし得る化合物としてD PHA（商品名：日本化薬製）40 g及びR-971（商品名：日本化薬製アクリレート系樹脂）125 g、他の樹脂としてメチルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートをラジカル重合することで得られたポリマー40 g、混合光重合開始剤としてイルガキュア-369（商品名：チバガイギー製）10 g、DE TX-S（商品名：日本化薬製）20 g、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール 5 g、2-メルカプトベンゾチア

ゾール 5 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート235 gに溶解させて光硬化性透明バインダー樹脂溶液を得た。この溶液を樹脂液CL-3とする。

【0025】光硬化性透明バインダー樹脂溶液調製例4

放射線により架橋反応を起こし得る化合物として、2, 6-ビス(4'-アジドベンゼル)シクロヘキサン5 g、他の樹脂として、スチレンとメタクリル酸をラジカル重合することにより得られた樹脂20 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート235 gに溶解させて光硬化性透明バインダー樹脂溶液を得た。この溶液を樹脂液CL-4とする。

【0026】チタンブラック顔料調製例1

チタンブラック 13R（商品名：三菱マテリアル製）38.9 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン2.9 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤2.3 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート55.9 gに加え、サンドミルにて表面処理及び分散化を行った。得られた顔料ペーストをT-1とする。

【0027】チタンブラック顔料調製例2

チタンブラック 13R（商品名：三菱マテリアル製）39.6 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン1.5 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤2.4 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート56.5 gに加え、サンドミルにて表面処理及び分散化を行った。得られた顔料ペーストをT-2とする。

【0028】チタンブラック顔料調製例3

チタンブラック 13R（商品名：三菱マテリアル製）39.4 g、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランシラン4.4 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤2.4 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート53.8 gに加え、サンドミルにて表面処理及び分散化を行った。得られた顔料ペーストをT-3とする。

【0029】チタンブラック顔料調製例4

チタンブラック 13R（商品名：三菱マテリアル製）39.0 g、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシラン5.9 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤2.4 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート52.7 gに加え、サンドミルにて表面処理及び分散化を行った。得られた顔料ペーストをT-4とする。

【0030】チタンブラック顔料調製例5（表面未処理）

チタンブラック 13R（商品名：三菱マテリアル製）39.5 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤2.4 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート58.1 gに加え、サンドミルにて分散化を行

9

った。得られた顔料ペーストをT-5とする。

【0031】カーボンブラック顔料調製例1

Special Black 350 (商品名: Degussa製) 20.6 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤4.9 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート74.5 gに加え、サンドミルにて分散化を行った。得られた顔料ペーストをC-1とする。

【0032】カーボンブラック顔料調製例2

MA-600 (商品名: 三菱化学製カーボンブラック) 20.0 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤5.0 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75.0 gに加え、サンドミルにて分散化を行った。得られた顔料ペーストをC-2とする。

【0033】カーボンブラック顔料調製例3

Raven 1060 (商品名: コロビアンカーボン製カーボンブラック) 25.0 g、及びソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤6.3 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート68.7 gに加え、サンドミルにて分散化を行った。得られた顔料ペーストをC-*20

* 3とする。

【0034】有機顔料調製例1

C I ピグメントレッド177 21.5 g、ソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤4.0 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート74.5 gからなる顔料ペーストを74.3 g及び、C I ピグメントグリーン3622.5 g、ソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤7.1 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.4 gからなる顔料ペーストを43.4 g更に、C I ピグメントブルー15 22.7 g、ソルビスタン脂肪酸エステル系分散剤4.1 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート73.2 gからなる顔料ペーストを33.4 g加えサンドミルにて再分散化を行った。得られた顔料ペーストをOP-1とする。

【0035】高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物調製例1

~18

以下の表1の材料を常法により混合して調製した。

【0036】

表1

調製		透明樹脂	有機顔料	チタン	カーボン	他成分
番号						

1	成分	CL-1		T-1		
	重量%	31.59		60.27		8.14
2	成分	CL-1		T-2		
	重量%	33.82		60.00		6.18
3	成分	CL-1 OP-1		T-3		
	重量%	40.92	42.41	6.37		10.30
4	成分	CL-1 OP-1	T-4			
	重量%	31.50	42.37	14.70		11.43
5	成分	CL-1 OP-1	T-1			
	重量%	25.61	42.35	19.92		12.12
6	成分	CL-1 OP-1	T-2			
	重量%	19.99	42.33	24.89		12.79
7	成分	CL-1 OP-1	T-3			
	重量%	17.34	42.06	27.52		13.08
8	成分	CL-1 OP-1	T-4			
	重量%	14.65	41.99	29.97		13.39
9	成分	CL-2 OP-1	T-1			
	重量%	17.66	40.50	28.91		12.93
10	成分	CL-2 OP-1	T-2			
	重量%	20.47	39.12	27.92		12.49
11	成分	CL-2 OP-1	T-1			

1 1				1 2
	重量%	25.55	36.62	26.14
1 2	成分	C L - 2	O P - 1	T - 2
	重量%	30.02	34.43	24.57
1 3	成分	C L - 1	O P - 1	T - 3
	重量%	15.06	43.17	24.95
1 4	成分	C L - 1	O P - 1	T - 1 C - 1
	重量%	15.20	43.59	23.66 3.75 13.80
1 5	成分	C L - 1	O P - 1	T - 1 C - 1
	重量%	13.92	39.90	28.48 4.01 13.69
1 6	成分	C L - 1	O P - 1	T - 1 C - 1
	重量%	15.11	26.98	39.96 5.28 12.67
1 7	成分	C L - 3	O P - 1	T - 1 C - 3
	重量%	12.59	36.10	33.31 4.40 13.60
1 8	成分	C L - 3	O P - 1	T - 1 C - 1
	重量%	26.83	23.45	34.73 4.57 10.42

【0037】実施例1~18

高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物調製例1~18で得られた組成物をガラス基板もしくはクロム基板上に回転塗布し、50°Cのオーブンにて60秒間プレソフトベークを行った後、表面温度100°Cのホットプレート上にて100秒間ソフトベークを行った。次に500Wの超高圧水銀灯を用いて全面露光し、500mJ/cm²のエネルギーを照射した。その後直ちに表面温度200°Cのホットプレート上でポストベークの処理を施し成膜した。

【0038】次にクロム基板上に作成した膜厚(d)cmの黒色膜上に面積0.28cm²(S)の円形電極を銀ペーストにより形成し、この電極と対向電極である金属蒸着面との間に定電圧装置を用いて一定の電圧(V)*

*を印加し、膜に流れる電流(A)を測定することにより

下記式により計算した。結果を表2に示す。.

【0039】

【数1】

$$\text{体積抵抗} (\Omega \cdot \text{cm}) = (V \cdot S) / (A \cdot d)$$

【0040】ガラス基板上に作成した黒色膜は、780~380nmにおける吸光度を測定、膜厚1μm当たりの吸光度に規格化し透過率に変換、JIS Z8722によりY値を計算した。XYZ表色系における濃度(OD)は、下記式により計算した。結果を表2に示す。

【0041】

$$【\text{数2}] OD = 10g (1/Y)$$

【0042】

【表2】

表2
実施例 調製番号 引加電圧10Vでの 膜厚1μm当たりの
体積抵抗(Ω·cm) 濃度(OD)

1	1	5×10 ⁶	1.83
2	2	5×10 ⁵	1.80
3	3	8×10 ¹²	1.03
4	4	6×10 ¹²	1.30
5	5	5×10 ¹²	1.48
6	6	3×10 ¹²	1.80
7	7	3×10 ¹²	1.72
8	8	3×10 ¹²	1.95

13

14

9	9	3×10^{12}	1.89
10	10	3×10^{12}	1.79
11	11	3×10^{12}	1.60
12	12	3×10^{12}	1.42
13	13	2×10^9	2.15
14	14	9×10^8	2.20
15	15	6×10^8	2.11
16	16	4×10^6	2.31
17	17	2×10^8	2.25
18	18	4×10^7	2.42

上記のように体積抵抗とOD値が高いことが明らかである
20*にてシャワー現像を120秒間行った。水洗乾燥後顕微鏡にて転写パターンを観察したところ、 $20\mu\text{m}$ のパターンが解像し、残渣は全くなかった。

【0043】実施例19

調製例8で得られた本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、50°Cのオーブンにて60秒間プレソフトベークを行った後、表面温度100°Cのホットプレート上にて100秒間ソフトベークを行った。次に500Wの超高圧水銀灯を用いてマトリックスパターンの描かれマスクを通して、 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを照射した。その後、DVL-DA0200（商品名：日本化薬製ノニオン系界面活性剤）2部、DVL-DN0025（商品名：日本化薬製アルカリ現像液）2部及び、純水96部からなる液温23°Cの現像液を用いて、流量：500ml/分、吐出圧： $1\text{kg}/\text{cm}^2$ にてシャワー現像を60秒間行った。水洗乾燥後顕微鏡にて転写パターンを観察したところ、 $10\mu\text{m}$ のパターンが解像し、残渣は全くなかった。

【0044】実施例20

調製例16で得られた本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、50°Cのオーブンにて60秒間プレソフトベークを行った後、表面温度100°Cのホットプレート上にて100秒間ソフトベークを行った。次に500Wの超高圧水銀灯を用いてマトリックスパターンの描かれマスクを通して、 $1600\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを照射した。その後、DVL-DA0200（商品名：日本化薬製ノニオン系界面活性剤）2部、DVL-DN0025（商品名：日本化薬製）2部及び、純水96部からなる液温23°Cの現像液を用いて、流量：500ml/分、吐出圧： $1\text{kg}/\text{cm}^2$ *

30 にてシャワー現像を45秒間行った。水洗乾燥後顕微鏡にて転写パターンを観察したところ、 $10\mu\text{m}$ のパターンが解像し、残渣は全くなかった。

【0045】実施例21

調製例18で得られた本発明の高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、50°Cのオーブンにて60秒間プレソフトベークを行った後、表面温度100°Cのホットプレート上にて100秒間ソフトベークを行った。次に500Wの超高圧水銀灯を用いてマトリックスパターンの描かれマスクを通して、 $720\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを照射した。その後、DVL-DA0200（商品名：日本化薬製）2部、DVL-DN0025（商品名：日本化薬製）2部及び、純水96部からなる液温23°Cの現像液を用いて、流量：500ml/分、吐出圧： $1\text{kg}/\text{cm}^2$ にてシャワー現像を45秒間行った。水洗乾燥後顕微鏡にて転写パターンを観察したところ、 $10\mu\text{m}$ のパターンが解像し、残渣は全くなかった。

40 【0046】比較例1～18
高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物調製例1～18に用いたチタンブラックを、表面処理を行わないT-5にえた以外は実施例1～18と同様に実験を行った。その結果、いずれの場合も凝集が激しく塗布ムラができ、实用性がなかった。

【0047】

【発明の効果】高抵抗を有し、感光性、遮光性、分散安定性に優れ、高精細なブラックマトリックスを簡便に製造することができる黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜及びその黒色画像形成方法の開発ができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 201/00	P D C		C 0 9 D 201/00	P D C
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 0		G 0 2 F 1/1335	5 0 0
G 0 3 F 7/027	5 1 1		G 0 3 F 7/027	5 1 1
	5 1 5			5 1 5
H 0 1 J 9/227			H 0 1 J 9/227	D

(72)発明者 福永 誠規
埼玉県与野市上落合1090

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the resin constituent for black matrix formation used for a high resistance black feeling radiation nature resin constituent and a black hardening film list by display ingredients, such as a liquid crystal display and an electronic indicating equipment, about the black image formation approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The black matrix is formed in order that the light filter used for display ingredients, such as a liquid crystal display and an electronic display, may prevent lowering of the object and color purity which intercept light and raise contrast between the detailed pixels colored at least two or more kinds of hues.

[0003] Conventionally, such a black matrix usually forms metal thin films, such as Cr, nickel, and aluminum, by vacuum evaporationo, the spatter, the vacuum form - membranes method, etc. on a glass substrate, after it irradiates ultraviolet rays through the photo mask which gave the pattern of spreading and a request for the photoresist on this metal thin film, the development of it is carry out, it obtains a resist pattern, removes the metal thin film sections other than a resist part using means, such as etching, and may exfoliate a resist eventually. However, since these processes are complicated, they have the fault that a manufacturing cost is high and the cost of the light filter using this also becomes high. Moreover, the trouble that cost starts further is conceived from a damage elimination facility of the metal removed by etching etc. being the need.

[0004] The various methods of on the other hand improving the trouble of a black matrix using the above metal thin films are examined. For example, protection-from-light agents, such as carbon black, are distributed to polyimide resin, and the approach of forming a black matrix using this is proposed by JP,2-239204,A. However, after this approach applies a constituent to a glass substrate and forms the film, it applies a photoresist on that film further, passes through the process of exposure, development, etching, and resist exfoliation, and is inadequate. [of simplification of a process and the field of reduction of cost]

[0005] Moreover, the constituent which carried out direct internal [of the coloring matter] to admiration radiation nature resin is reported. In order for many of these ingredients to raise protection-from-light nature, carbon black is used, for example, carbon black and an organic pigment are distributed to a photopolymerization nature compound at JP,4-63870,A, and the approach of forming a black matrix by this is proposed. According to this approach, a constituent is applied on a glass substrate, and only at the process of exposure and development, a black matrix is formed and it can contribute to simplification of a process greatly.

[0006] However, if it carries out internal [of the carbon black / not much many] into admiration radiation nature resin in order to have conductivity and to raise protection-from-light nature although protection-from-light nature of carbon black is high compared with other organic pigments, the formed black matrix itself will have conductivity. Therefore, when a light filter is manufactured using these ingredients, it flows with a liquid crystal actuation electrode, and, as a result, there is a fault that it is necessary to form the further insulating film since the nonconformity of liquid crystal not operating or malfunctioning arises.

[0007] For this reason, it is insulating, namely, development of a high resistance black feeling radiation nature resin constituent, the black hardening film, and its black image formation approach is demanded.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention has high resistance, is excellent in photosensitivity, protection-from-light nature, and distributed stability, and aims at development of the black feeling radiation nature resin constituent which can manufacture a high definition black matrix simple, the black hardening film, and its black image formation approach.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. results in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that said technical problem should be solved. Namely, the admiration radiation nature resin to which this invention serves as the compound (A) and/or resin (B) which can cause crosslinking reaction by (1) radiation irradiation from other resin by the case (however, (A) is used with (B) and/or (C)), By the high resistance black feeling radiation nature resin constituent (2) radiation irradiation characterized by consisting of black titanium oxide by which surface preparation was carried out with the silane compound The compound (A) and/or (Resin B) Mitsuhige initiator which can cause crosslinking reaction, and the photopolymer which contains other resin (C) depending on the case The black titanium oxide by which

surface preparation was carried out with the silane compound, (However, (A) is used with (B) and/or (C)) Carbon black and a different color Consisting of an organic pigment mixed and black-ized The high resistance black feeling radiation nature resin constituent by which it is characterized (3) (1)(1) whose high resistance black feeling radiation nature resin constituent (4) silicone silane compound given in either of - (2) is epoxy silane compound - (3) whose silane compound is a silicone silane compound either the high resistance black feeling radiation nature resin constituent (5) solid content of a publication When it considers as the 100 weight sections, the rate of black titanium oxide 1 - 70 weight section, The rate of carbon black is [the rates of an organic pigment] below 60 weight sections below 10 weight sections. And the high resistance black feeling radiation nature resin constituent (6) (1) film [black hardening] (7) volume resistivity given in any of (1) - (2) whose total pigment rate is 30 - 80 weight section obtained using one high resistance black feeling radiation nature resin constituent of - (5) is 105. The value more than omega-cm It is in offering the black image formation approach characterized by forming tapetum nigrum in (6) which it has by the photolithography method at the black hardening film (8) of a publication, or (1) - (5) using the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of a publication.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention is explained below at a detail.

[0011] As the polymerization nature compound which can cause crosslinking reaction by the radiation irradiation used for this invention, and/or polymerization nature resin The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol-female mold epoxy resin, A bisphenol-smooth S form epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, polycarboxylic acid glycidyl ester, Polyol glycidyl ester, aliphatic series or cycloaliphatic epoxy resin, an amine epoxy resin, The epoxy acrylate resin which an epoxy group and acrylic acids (meta), such as a TORIFE Norian methane mold epoxy resin and a dihydroxybenzene mold epoxy resin, are made to react, and is obtained, Lower alcohol, such as a methanol, ethanol, and propanol, ethylene glycol (Pori), Propylene glycol, a glycerol, a methylol propane, (Pori) The ester compound which polyhydric alcohol and acrylic acids (meta), such as pentaerythritol and dipentaerythritol, are made to react, and is obtained, The ester compound which N-methylol melamine, N-methylol benzoguanamine, N(Pori)-methylol (meta) acrylamide, etc. and an acrylic acid (meta) are made to react, and is obtained, The polymer and hydroxyethyl (meta) acrylic acid which are obtained by carrying out the polymerization of a maleic anhydride and the monomers which can be copolymerized, and a reactant, Azide compounds, such as an azide benzophenone, an azide chalcone, an azide stilbene, and an azide benzal cyclohexanone, Lower alcohol, such as a methanol, ethanol, and propanol, ethylene glycol (Pori), (Pori) The condensate of polyhydric alcohol, such as propylene glycol, a glycerol, a methylol propane, pentaerythritol, and dipentaerythritol, and an azide benzoic acid etc. is mentioned.

[0012] A film-forming giant-molecule binder is mentioned as resin of others you are made to contain by the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention. If it is the polymerization nature compound and/or resin which can cause crosslinking reaction by the aforementioned radiation irradiation, and a high molecular compound with compatibility as a film-forming giant-molecule binder, are usable. For example, an acrylic acid (meta), acrylic ester (meta), acrylamide, Acrylonitrile, vinyl acetate, a vinyl phenol, a vinyl benzoic acid, Two or more sorts can be combined and monomers, such as styrene, a maleic anhydride, vinyl butyral, a chloroprene, a vinyl chloride, and vinyl pyrrolidone, can be obtained independent or by carrying out a polymerization by the radical polymerization method or the ionic polymerization method. It is the obtained high molecular compound, and alkali water-solution development is especially possible for especially the thing that has a carboxyl group and a phenol nature hydroxy group, and it is desirable.

[0013] There is a silicone silane compound as a silane compound useful as a finishing agent of the black titanium oxide used for the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention.

[0014] The silicone silane compound has two or more different reaction radicals in the molecule, one of them is reaction radicals (a methoxy group, an ethoxy radical, halogen, etc.) which carry out a chemical bond to a minerals ingredient, and another is reaction radicals (a vinyl group, an epoxy group, the amino group, an methacrylic radical, sulfhydryl group, etc.) which carry out a chemical bond to an organic ingredient. It considers as these silicone silane. For example, vinyl trichlorosilan, A vinyl tris (beta methoxyethoxy) silane, vinyltrimetoxysilane, Vinylsilane, such as vinyltriethoxysilane, acrylic silanes, such as gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, Epoxy silanes, such as gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, Amino silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane mercapto silanes, such as gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane and gamma-chloropropyltrimetoxysilane, are mentioned, and these are independent -- it is -- mixing and using it, the amount used is 2 - 20 % of the weight preferably one to 25% of the weight to pigment weight.

[0015] As a photopolymerization initiator used for the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention Benzyl, the benzoin ether, benzoin butyl ether, the benzoin propyl ether, Benzophenone, 3, and 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone, The esterification object of benzoylbenzoic acid and benzoylbenzoic acid, a 4-benzoyl-4'-methyl diphenyl sulfide, Benzyl dimethyl ketal, 2-butoxy ethyl-4-methylamino benzoate, A chloro thioxan ton, methylthio xanthone, an ethyl thioxan ton, An isopropyl thioxan ton, a dimethyl thioxan ton, a diethyl thioxan ton, A diisopropyl thioxan ton, dimethyl aminomethyl benzoate, Dimethylamino isoamyl benzoate ester, 1-(4-dodecyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, A methyl benzoyl FO mate, 2-methyl-1-(4-methylthio phenyl)-2-morpholino propane-1-ON, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Butane-1-ON, A - screw (2-chlorophenyl) -4, 4', and - screw (2-chlorophenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl bis-imidazole, 2, and 2 '5,

5'-tetrapod-(4-methoxyphenyl) bis-imidazole etc. is mentioned. These photopolymerization initiators are independent -- or two or more sorts can be mixed and it can be used. The time of these amounts making solid content of a constituent the 100 weight sections -- 0.1 - 15 weight section -- desirable -- 0.5 - 10 weight ***** -- things are desirable.

[0016] Two or more sorts of organic pigments which mixed and black-ized a different color used for this invention can be obtained combining pigments, such as an anthraquinone system, a phthalocyanine system, a benzoimidazol system, the Quinacridone system, an azo chelate system, an azo system, an isoindolinone system, a pyran SURON system, an indan SURON system, an ANSURA pyrimidine system, a dibromo ANZANSURON system, a flavan SURON system, a perylene system, a peri non system, a kino FUTARON system, a thioindigo system and a dioxazine system.,

[0017] The rate of each pigment used for the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention When the amount of solid content of a constituent is made into the 100 weight sections, the rate of black titanium oxide 1 - 70 weight section -- the rate of 5 - 60 weight section and carbon black preferably the rate of a black-ized organic pigment below 7 weight sections below 10 weight sections it is preferably used below in 50 weight sections below 60 weight sections -- having -- and the total pigment rate -- 30 - 80 weight section -- it can be used in 40 - 75 weight section preferably. When the pigment total rates are under 30 weight sections, and protection-from-light nature is not enough and exceeds 80 weight sections, there is a possibility of producing inconvenience with impossible patterning. Black hardening **** which was made to mix each pigment at an above-mentioned rate, and was obtained is 105 as a volume-resistivity value. It has a value more than omega-cm, and is insulating enough.

[0018] An organic solvent is dissolved and/or distributed and each component (solid content) used for the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention is usually used for it. As this solvent, benzenoid solvents, such as benzene, toluene, and a xylene, Cellosolves, such as methyl cellosolve, ethylcellosolve, and butyl cellosolve Cellosolve acetic ester, such as methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, and butyl-cellosolve acetate Propylene glycol monoalkyl ether acetic ester, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene glycol monoethyl ether acetate propylene glycol monobutyl ether acetate, methoxy methyl propionate, Propionic-acid ester, such as methoxy ethyl propionate, ethoxy methyl propionate, and ethoxy ethyl propionate Lactate, such as methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycols, such as diethylene glycol monoethyl ether Acetic ester, such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, and acetic-acid aluminum Ketones, such as ether, such as wood ether, diethylether, a tetrahydrofuran, and dioxane, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl butyl ketone, and a cyclohexanone, can be mentioned. These may be used independently and may be mixed two or more kinds. If needed, the solution and/or dispersion liquid which were obtained filter, and decentralization processing is performed or they are used for them for impurity, removing.

[0019] The black hardening film obtained with the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention is usually performed as follows. That is, on substrates, such as a glass substrate, the solution and/or dispersion liquid which were obtained by the aforementioned approach are applied so that thickness may usually be set to 0.5-5 micrometers by approaches, such as a spin coat method, the roll coat method, print processes, and the bar coat method, software BEKU is performed, and the film is built. Next, a radiation is irradiated through a desired mask pattern by the photolithography method, and pass down stream processing, such as development and postbake, after that.

[0020] The high resistance black feeling radiation nature resin constituent, the black hardening film, and its black image formation approach of this invention have high resistance, are excellent in photosensitivity, protection-from-light nature, and distributed stability, and can manufacture a high definition black matrix simple.

[0021]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0022] As the compound which can cause crosslinking reaction by example of photoresist transparency binder resin solution preparation 1 radiation irradiation As resin of DPNA(trade name: Nippon Kayaku acrylic resin) 40g and others, methyl methacrylate, Polymer 40g obtained by carrying out the radical polymerization of a methacrylic acid, benzyl methacrylate, and the 2-hydroxyethyl methacrylate, As a mixed photopolymerization initiator, IRUGAKYUA 369 (trade name: Ciba-Geigy make) 10g, DETX-S (trade name: Nippon Kayaku make) 20g and 2, - screw (2-chlorophenyl) -4, 4', and 2 '5, 5'-tetra-phenyl bis-imidazole 5g, 2-mercaptopbenzothiazole 5g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 360g, and the photoresist transparency binder resin solution was obtained. This solution is set to resin liquid CL-1.

[0023] As the compound which can cause crosslinking reaction by example of photoresist transparency binder resin solution preparation 2 radiation irradiation R-971 (trade name: Nippon Kayaku acrylate system resin) 90g, Aronix M315 (trade name: product made from the Toagosei chemical industry) 60g, ZCA-137 (trade name: Nippon Kayaku make) 16.7g and CF Agent-S(trade name: product made from country coloring matter) 15g, As a mixed photopolymerization initiator, IRUGAKYUA 369 (trade name: Ciba-Geigy make) 13.3g, DETX-S (trade name: Nippon Kayaku make) 6.7g and 2, - screw (2-chlorophenyl) -4, 4', and 2 '5, 5'-tetra-phenyl bis-imidazole 6.7g, 2-mercaptopbenzothiazole 6.7g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 785.4g, and the photoresist transparency binder resin solution was obtained. This solution is set to resin liquid CL-2.

[0024] As the compound which can cause crosslinking reaction by example of photoresist transparency binder resin solution preparation 3 radiation irradiation DPNA(trade name: Nippon Kayaku make) 40g and R-971 (trade name: Nippon Kayaku acrylate system resin) 125g, Polymer 40g obtained by carrying out the radical polymerization of methyl methacrylate, a methacrylic acid, benzyl methacrylate, and the 2-hydroxyethyl methacrylate as other resin, As a mixed photopolymerization

initiator, IRUGAKYUA 369 (trade name: Ciba-Geigy make) 10g, DETX-S (trade name: Nippon Kayaku make) 20g and 2, - screw (2-chlorophenyl) -4, 4', and 2 '5, 5'-tetra-phenyl bis-imidazole 5g, 2-mercaptopbenzothiazole 5g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 235g, and the photoresist transparency binder resin solution was obtained. This solution is set to resin liquid CL-3.

[0025] 20g of resin obtained by carrying out the radical polymerization of the methacrylic acid to styrene as resin of 2 and 6-screw (4'-azide benzal) cyclohexanone 5g and others as a compound which can cause crosslinking reaction with example of photoresist transparency binder resin solution preparation 4 radiation was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 235g, and the photoresist transparency binder resin solution was obtained. This solution is set to resin liquid CL-4.

[0026] Example of black-titanium-oxide pigment preparation 1 black titanium oxide 13R(trade name: MITSUBISHI MATERIALS make) 38.9g, 2.9g of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, and 2.3g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 55.9g, and surface treatment and decentralization were performed in the sand mill. The obtained pigment paste is set to T-1.

[0027] Example of black-titanium-oxide pigment preparation 2 black titanium oxide 13R(trade name: MITSUBISHI MATERIALS make) 39.6g, 1.5g of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, and 2.4g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 56.5g, and surface treatment and decentralization were performed in the sand mill. The obtained pigment paste is set to T-2.

[0028] Example of black-titanium-oxide pigment preparation 3 black titanium oxide 13R(trade name: MITSUBISHI MATERIALS make) 39.4g, gamma-glycidoxypropylmethyl diethoxy SHIRANSHIRAN4.4g, and 2.4g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 53.8g, and surface treatment and decentralization were performed in the sand mill. The obtained pigment paste is set to T-3.

[0029] Example of black-titanium-oxide pigment preparation 4 black titanium oxide 13R(trade name: MITSUBISHI MATERIALS make) 39.0g, beta -(3, 4-epoxycyclohexyl)- Ethyl trimethoxysilane 5.9g and 2.4g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 52.7g, and surface treatment and decentralization were performed in the sand mill. The obtained pigment paste is set to T-4.

[0030] the example 5 (a front face -- unsettled) of black-titanium-oxide pigment preparation Black titanium oxide 13R(trade name: MITSUBISHI MATERIALS make) 39.5g and 2.4g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 58.1g, and it decentralized in the sand mill. The obtained pigment paste is set to T-5.

[0031] Example of carbon black pigment preparation 1Special Black350 (trade name: product made from Degussa) 20.6g and 4.9g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 74.5g, and it decentralized in the sand mill. The obtained pigment paste is set to C-1.

[0032] Example of carbon black pigment preparation 2MA-600 (trade name: Mitsubishi Chemical carbon black) 20.0g and 5.0g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 75.0g, and it decentralized in the sand mill. The obtained pigment paste is set to C-2.

[0033] Example of carbon black pigment preparation 3Raven 1060 (trade name: carbon black made from koro BIAN carbon) 25.0g and 6.3g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants were added to propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 68.7g, and it decentralized in the sand mill. The obtained pigment paste is set to C-3.

[0034] Example of organic pigment preparation 1CI Pigment red 177 Pigment paste which consists of 21.5g, 4.0g [of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants], and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 74.5g 74.3g and CI It is CI further 43.4 g about the pigment paste which consists of 3622.5 g pigment Green, 7.1g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants, and 70.4 g propylene-glycol-monomethyl-ether acetate. Pigment blue 15 The pigment paste which consists of 22.7 g, 4.1g of SORUBISUTAN fatty-acid-ester system dispersants, and 73.2 g propylene-glycol-monomethyl-ether acetate was added 33.4 g, and re-decentralization was performed in the sand mill. The obtained pigment paste is set to OP-1.

[0035] It mixed with the conventional method and the ingredient of the one to 18 or less example [of high resistance black feeling radiation nature resin constituent preparation] table 1 was prepared.

[0036]

[A table 1]

Table 1 Preparation A number transparency resin Organic pigment Titanium Carbon others -- component

-----	1 Component CL-1 T-1 Weight % 31.59	60.278.14	2 Component CL-1 T-2 Weight % 33.82
60.00	6.18	3 Component CL-1 OP-1 T-3 Weight % 40.92	42.41
31.50	42.37	14.70	11.43
31.50	42.37	14.70	11.43
5 Component CL-1 OP-1 T-1 Weight % 25.61	42.35	19.92	12.12
Weight % 19.99	42.33	24.89	12.79
7 Component CL-1 OP-1 T-3 Weight % 17.34	42.06	27.52	13.08
Component CL-1 OP-1 T-4 Weight % 14.65	41.99	29.97	13.39
9 Component CL-2 OP-1 T-1 Weight % 17.66	40.50	28.91	12.93
10 Component CL-2 OP-1 T-2 Weight % 20.47	39.12	27.92	12.49
11 Component CL-2 OP-1 T-1 Weight % 25.55	36.62	26.14	11.69
12 Component CL-2 OP-1 T-2 Weight % 30.02	34.43	24.57	10.98
13 Component CL-1 OP-1 T-3 Weight % 15.06	43.17	24.95	
14 Component CL-1 OP-1 T-1 C-1 Weight % 15.20	43.59	23.66	3.75
15 Component CL-1 OP-1 T-1 C-1 Weight % 13.92	39.90	28.48	4.01
16 Component CL-1 OP-1 T-1 C-1 Weight % 15.11	26.98	39.96	5.28
17 Component CL-3 OP-1 T-1 C-3 Weight % 12.59	36.10	33.31	4.40
18 Component CL-3 OP-1 T-1 C-1 Weight % 26.83	23.45	34.73	
4.57 **** I ****	[0037] After it carried out revolution spreading of the constituent obtained in the examples 1-18 of example 1 - 18 high resistance black feeling radiation nature resin constituent preparation on the glass substrate or the chromium		

substrate and 50-degree C oven performed pre software BEKU for 60 seconds, software BEKU was performed for 100 seconds on the hot plate with a skin temperature of 100 degrees C. Next, it exposes completely using the ultrahigh pressure mercury lamp of 500W, and is 500 mJ/cm². Energy was irradiated. After that, promptly, on the hot plate with a skin temperature of 200 degrees C, postbake was processed and membranes were formed.

[0038] Next, the disc electrode of 2 (S) was formed with a silver paste an area of 0.28cm on the tapetum nigrum of the thickness (d) cm created on the chromium substrate, the voltage stabilizer was used between the metal vacuum evaporationo sides which are this electrode and a counterelectrode, the fixed electrical potential difference (V) was impressed to it, and it calculated by the following formula by measuring the current (A) which flows on the film. A result is shown in a table 2. .

[0039]

[Equation 1]

Volume-resistivity (ohm-cm) = (V-S)/(A-d)

[0040] The tapetum nigrum created on the glass substrate standardizes the absorbance in 780-380nm to measurement and the absorbance per 1 micrometer of thickness, and is conversion and JIS to permeability. Y value was calculated by Z8722. The concentration (OD) in an XYZ color coordinate was calculated by the following formula. A result is shown in a table 2.

[0041]

[Equation 2] OD=log(1/Y)

[0042]

[A table 2]

table 2 Example Preparation number ***** 10V Per 1 micrometer of thickness Volume resistivity (ohm-cm)
Concentration (OD) ----- 1 1 5x106 1.83 2 2 5x105 1.80 3 3 8x1012 1.03 4 4 6x1012 1.30 5 55x1012

1.48 6 6 3x1012 1.80 7 7 3x1012 1.728 8 3x1012 1.95 99 3x1012 1.89 10 10 3x1012 1.79 11 11 3x1012 1.60 12 12

3x1012 1.42 13 13 2x109 2.15 14 14 9x108 2.2015 15 6x108 2.11 16 16 4x106 2.31 17 17 2x108 2.25 1818 4x107 2.42 It is clear that a volume resistivity and OD value are high as mentioned above. [0043] After it carried out revolution spreading of the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention obtained in the example 8 of example 19 preparation on the glass substrate and 50-degree C oven performed pre software BEKU for 60 seconds, software BEKU was performed for 100 seconds on the hot plate with a skin temperature of 100 degrees C. Next, a matrix pattern is drawn using the ultrahigh pressure mercury lamp of 500W, and it lets a mask pass, and is 600 mJ/cm². Energy was irradiated. Then, the developer of 23 degrees C of solution temperature which consists of the DVL-DA0200(trade name: Nippon Kayaku Nonion system surfactant) 2 section, the DVL-DN0025(trade name: Nippon Kayaku alkali developer) 2 section, and the pure-water 96 section is used, and they are a part for flow rate:500ml/, and discharge-pressure:1 kg/cm². Shower development was performed for 60 seconds. When the imprint pattern was observed under the microscope after rinsing desiccation, the 10-micrometer pattern resolved and there was no residue.

[0044] After it carried out revolution spreading of the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention obtained in the example 16 of example 20 preparation on the glass substrate and 50-degree C oven performed pre software BEKU for 60 seconds, software BEKU was performed for 100 seconds on the hot plate with a skin temperature of 100 degrees C. Next, a matrix pattern is drawn using the ultrahigh pressure mercury lamp of 500W, and it lets a mask pass, and is 1600 mJ/cm². Energy was irradiated. Then, DVL-DA0200 (trade name: shower development was performed for 120 seconds in a part for flow rate:500ml/, and discharge-pressure:1 kg/cm² using the developer of 23 degrees C of solution temperature which consists of the Nippon Kayaku Nonion system surfactant 2 section, the DVL-DN0025(trade name: Nippon Kayaku make) 2 section, and the pure-water 96 section.) When the imprint pattern was observed under the microscope after rinsing desiccation, the 20-micrometer pattern resolved and there was no residue.

[0045] After it carried out revolution spreading of the high resistance black feeling radiation nature resin constituent of this invention obtained in the example 18 of example 21 preparation on the glass substrate and 50-degree C oven performed pre software BEKU for 60 seconds, software BEKU was performed for 100 seconds on the hot plate with a skin temperature of 100 degrees C. Next, a matrix pattern is drawn using the ultrahigh pressure mercury lamp of 500W, and it lets a mask pass, and is 720 mJ/cm². Energy was irradiated. Then, the developer of 23 degrees C of solution temperature which consists of the DVL-DA0200(trade name: Nippon Kayaku make) 2 section, the DVL-DN0025(trade name: Nippon Kayaku make) 2 section, and the pure-water 96 section is used, and they are a part for flow rate:500ml/, and discharge-pressure:1 kg/cm². Shower development was performed for 45 seconds. When the imprint pattern was observed under the microscope after rinsing desiccation, the 10-micrometer pattern resolved and there was no residue.

[0046] It experimented like examples 1-18 except having replaced the black titanium oxide used for the examples 1-18 of example 1 of comparison - 18 high resistance black feeling radiation nature resin constituent preparation with T-5 which does not perform surface treatment. Consequently, in any case, condensation is intense, and spreading nonuniformity was made, and it was impractical.

[0047]

[Effect of the Invention] It has high resistance, and excelled in photosensitivity, protection-from-light nature, and distributed stability, and development of the black feeling radiation nature resin constituent which can manufacture a high definition black matrix simple, the black hardening film, and its black image formation approach was completed.

[Translation done.]

